

Japan Patent Office
Patent Gazette

Patent No. 3237913
Date of Registration: October 5, 2001
Date of Publication of Gazette: December 10, 2001
International Class(es): C08L 101/00, C08F 212/02, C08J 5/00,
C08L 67/00, (C08F 212/02, C08F 220:26),
(C08L 67/00, C08L 25:00, C08L 67:00)

(9 pages in all)

Title of the Invention: Melt Strength Improver for Aromatic Polyester

Patent Appln. No. 04-237089
Filing Date: September 4, 1992

Priority Claimed: Serial No. 755701
Filing Date: September 6, 1991
Country: U.S.A.

Inventor(s): William G. Carson
Choung H. Lai
Nazir A. Memon

Patentee(s): Rohm and Haas Company

(transliterated, therefore the
spelling might be incorrect)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3237913号

(P3237913)

(45)発行日 平成13年12月10日 (2001. 12. 10)

(24)登録日 平成13年10月5日 (2001. 10. 5)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 F 212/02

C 0 8 F 212/02

C 0 8 J 5/00

CFD

C 0 8 J 5/00

CFD

C 0 8 L 67/00

C 0 8 L 67/00

// (C 0 8 F 212/02

(C 0 8 F 212/02

請求項の数12(全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平4-237089

(22)出願日

平成4年9月4日 (1992. 9. 4)

(65)公開番号

特開平6-41376

(43)公開日

平成6年2月15日 (1994. 2. 15)

審査請求日

平成11年8月31日 (1999. 8. 31)

(31)優先権主張番号

7 5 5 7 0 1

(32)優先日

平成3年9月6日 (1991. 9. 6)

(33)優先権主張国

米国 (U S)

(73)特許権者 590002035

ローム アンド ハース カンパニー

ROHM AND HAAS COMP
ANY

アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシ
ルバニア州 フィラデルフィア, インデ
ィペンデンス モール ウェスト 100

(72)発明者

ウィリアム・ギルモア・カーソン

アメリカ合衆国ニュージャージー州

08057. ムーアズタウン. ウッドレイン
ドライブ23

(74)代理人

100073139

弁理士 千田 稔 (外1名)

審査官

原田 隆興

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族ポリエステル用の溶融強度向上剤

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が100万～400万であつて、かつ(A) 60～99重量%のビニル芳香族モノマー; (B) 1.0～40重量%のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートまたはエポキシアルキル(メタ)アクリレート; および(C) 0～25重量%のアルキル(メタ)アクリレートからなる溶融強度増強剤。

【請求項2】 ビニル芳香族モノマーがスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレンまたはビニルナフチレンである請求項1記載の溶融強度増強剤。

【請求項3】 ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートまたはエポキシアルキル(メタ)アクリレートがヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートまたはグリシジル(メタ)アク

2

リレートである請求項1記載の溶融強度増強剤。

【請求項4】 アルキル(メタ)アクリレートがC₁～C₄アルキル(メタ)アクリレートである請求項1記載の溶融強度増強剤。

【請求項5】 屈折率が1.55～1.58である請求項1記載の溶融強度増強剤。

【請求項6】 60～99重量%のスチレンおよび10～40重量%のヒドロキシエチルメタクリレートまたはヒドロキシプロピルメタクリレートからなる請求項1記載の溶融強度増強剤。

【請求項7】 (a) 芳香族ポリエステルまたはコポリエステル; および(b) 請求項1記載の溶融強度増強剤を(a)対(b)の重量比で99/1～70/30で含有するブレンド。

【請求項8】 抗酸化剤、難燃剤、強化材、無機充填

3

剤、紫外線安定剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、染料、顔料、離型剤、充填剤から選択される1種以上の添加剤を、ブレンドの総重量に基づいて1〜40重量%含有する請求項7記載のブレンド。

【請求項9】 芳香族ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであるかまたはエチレングリコールまたはシクロヘキサジメタノールまたはイソフタル酸から誘導される単位を含有する芳香族コポリエステルである請求項7記載のブレンド。

【請求項10】 芳香族ポリエステルまたはコポリエステルが0.7dl/g以上の固有粘度を有する請求項7記載のブレンド。

【請求項11】 請求項7記載のブレンドから製造される物品。

【請求項12】 容器、瓶、フォームまたは中空品に押出ブロー成形される請求項11記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明は芳香族ポリエステルの熱可塑性加工および成形を改良するためのポリマー組成物、改良されたポリエステルブレンドおよびそれから製造される物品に関する。

【0002】

【発明の背景】 芳香族ポリエステルは一般に熔融粘度または熔融強度が低い、それは該ポリエステルの分子量が上昇されう程度に限界がありかつそれらの多くが結晶性であって、高融点を有するためである。熔融加工はこれらの高融点に少なくとも近いまたはそれ以上の温度で実施しなければならず、従って粘度は減少する。

【0003】 押出加工および特に押出ブロー成形のためには高い熔融強度が極めて重要である。この操作にはパリスンの押出が必要であり、その際パリソンは金型中の困いに入る前に熔融形態で懸濁されていなければならない。大抵の芳香族ポリエステルは、押出ブロー成形に使用しなければならない加工温度において十分な熔融強度を有していない。商業的に入手しうる、高分子量PET（すなわちポリ（エチレンテレフタレート）樹脂並びに非晶性であるかまたはPETの場合よりも低い融点を有するかのいずれかであるコポリエステルは押出ブロー成形が可能であるが、しかし、これらは通常比較的低い熔融強度を必要とする小容器を製造するためにだけ使用されう。本発明のコポリマー改質剤組成物はポリエステルの熔融強度を増大させ、そして単に改質剤の適度の濃度（すなわち約1〜約30%）のみを用いて押出ブロー成形することにより大きな容器さえも製造可能にする。

【0004】 大抵の場合には透明なブロー成形容器が所望されるので、該コポリマー改質剤は非晶質芳香族ポリエステルに見られる透明度を減少させてはならない。本発明の別の目的は非晶質ポリエステルの透明度を減少させない改質剤を提供することにある。

4

【0005】 PETは一般に約0.5〜1.1dl/gの固有粘度を有しかつ押出ブロー成形適用に不十分な熔融強度を有している。さらにPETは140℃以上で高速結晶化を示し、そのためにこのような熱可塑性二次加工技法による透明な非晶質製品の取得は困難になっている。

【0006】 PETから製造される製品は通常、射出延伸ブロー成形技法によって製造される。該技法ではパリソンまたはプレフォームを射出成形し、迅速に冷却し次に結晶融点より低いT_g（ガラス転移温度）より高い温度に再加熱しついで延伸方向にブロー成形して所望の形状が得られる（米国特許第3,733,309号；第3,745,150号および第3,803,275号参照）。

【0007】 半結晶性であるポリエステル（例えば特にポリ（エチレンテレフタレート）は、良好な耐溶剤性および高められた温度での良好な性質を必要とする多くの適用において広範囲に使用される。該ポリエステルは射出延伸ブロー成形によって加工される場合が多い。しかし成形品が中空である自動車およびその他の系の部品が多く存在し、しかもこれらを射出延伸ブロー成形によって製造することは極めて困難でありかつ費用がかかる。このような中空成形品の多くは、そのポリマー系が適当な熔融強度および粘度を有するならば、押出ブロー成形によって製造されうと思われる。不幸なことに、射出延伸ブロー成形に通常用いられるポリエステルは熔融粘度が余りにも低いために押出ブロー成形用に適さない。高分子量ポリエステルは固相重合によって製造されて押出ブロー成形に適するようになるが、しかしその操作は実質的にはポリエステルのコストを上昇させる。従って、商業的に射出延伸ブロー成形可能等級のポリエステルから押出ブロー成形可能ポリエステル組成物を製造することが望ましい。

【0008】 多数の特許においてポリエステルの熔融強度およびポリエステルの押出ブロー成形が取り扱われている。これら特許のいくつかには極めて高い分子量のポリエステルまたは分枝鎖状ポリエステルが教示されており、また非晶質であるかもしくは低下した融点を有するコポリエステルも教示されている。さらにまた、より高い粘度を有するポリマーと一緒にしたポリエステルの同時押出または繊維によるポリエステルの改質も記載されている。

【0009】 ポリエステル用の熔融強度向上剤をカバーする特許がいくつかある〔米国特許第3,553,157号(Dijkstra et al.)、同特許第4,156,466号(Leslie et al.)、同特許第4,176,101号(Leslie et al.)および同特許第4,912,167号(Deyrup et al.)参照〕。熔融強度を同時に向上させるポリエステル用の衝撃改質剤をカバーするその他の特許もいくつかある〔米国特許第4,034,013号(Lane)、同特許第4,246,378号(Kowetaini et al.)および日本国特

許公開公報第90-145011/19号参照]。これらはコアシェル型(core-shell type)衝撃改質剤を包含する。

【0010】前記文献に記載された改質剤のいくつかは重合体状である。その他は小分子状化合物である。これら改質剤の中にはポリエステルのはドロキシルまたはカルボキシルの末端基と強力に共反応しうる官能基(例えば無水物、イソシアネート、エポキシ)を含有するものがいくつかある。おそらく、これら改質剤は末端基を結合させることによりまたは枝分れを形成させることによってポリエステルの分子量を増加させ、それによって溶融粘度または溶融強度が上昇すると思われる。低分子量改質剤は、ポリエステルがその非晶質形態で維持される場合には透明なポリエステルブレンドを製造すると云われている。その他の改質剤は共反応の度合いおよび分子量に左右される曇りの程度を変えるのに寄与するものと思われる。

【0011】前記の全ての改質剤は溶融加工中にある程度ポリエステルと反応すると思われるので、所望される溶融強度の向上を達成するには加工条件を徹底的に調整することが必要とつれる。これらの条件から逸脱すると不十分な溶融強度が生ずるかまたはある場合には過度の溶融強度になることが可能である。溶融強度はポリエステルの有効分子量の増加に依存するので、この型の改質樹脂は分子量および溶融強度を迅速に減少させる加水分解による崩壊に特に敏感であろう。

【0012】例えば米国特許第3,553,157号(Dijkstra et al.)では、衝撃強度の向上した厚肉成形品がはドロキシルまたはカルボキシル末端基と反応しうる化合物例えばポリ無水物並びにPETから製造された。Dijkstra氏等によれば“厚肉(thick-walled)”は「延伸によるポリマーの配向に容易には貢献しないような形状および/または寸法」として定義されている。Dijkstra氏等は、ガラス繊維により補強した結晶性製品を好ましいとしているが、PETからの押出ブロー成形製品、ブロー成形フィルムもしくはフォームの製造方法またはPETの溶融特性の強化に関することについては全く何も教示していない。Dijkstra氏等はポリ(アルキレンテレフタレート)用の連鎖延長剤として多官能化合物を示している。

【0013】さらに、ポリエステル並びにジエポキシドの混合物への有機スルホネートまたは有機スルホン酸塩の添加並びにまたグリシジル基を含有するエチレンコポリマーの添加は、ポリエステルの溶融強度および溶融粘度を増大させることが示唆されている(Kometani et al., 米国特許第4,246,378号参照)。この問題に対するこれらの解決はある種のブロー成形適用でのポリエステルの改良したが、しかしそれは複雑な横断面を有する大きな対象物例えば自動車部品、大きな瓶および容器を押出ブロー成形するのに適当な材料を提

供する点では不適當であることが判明した。

【0014】本発明の目的は非晶質製品を形成するために、芳香族ポリエステル例えばPETまたはPETコポリエステル熱可塑性加工および成形を改良する組成物を提供することにある。さらに別の目的は芳香族ポリエステルの熱可塑性加工および成形を改良するために、溶融強度向上剤と芳香族ポリエステルとのブレンドを提供することにある。さらに別の目的は透明で、非晶質の押出/溶融成形PETまたはPETコポリエステル製品を提供することにある。別の目的は押出ブロー成形による透明なポリエステル瓶を提供することにある。

【0015】

【発明の要旨】本発明においては芳香族ポリエステルの溶融強度および溶融粘度が、芳香族ポリエステル中に極めて容易に分散するある種の高分子量ビニル芳香族(例えばスチレン)改質剤の少量を添加することによって実質的に増大する。

【0016】以下の開示より明白になるこれらおよびその他の目的は、1つの特徴においては芳香族ポリエステル例えばPETの熱可塑性加工および成形特性を改良する組成物からなる本発明によって達成される。

【0017】本発明の溶融強度向上剤(すなわちコポリマー改質剤組成物)は約100万〜約400万の分子量を有するコポリマーであって、かつ

(A) 約60〜約99重量%のビニル芳香族モノマー;

(B) 約1.0〜約40重量%のはドロキシアルキル(メタ)アクリレートまたはエポキシアルキル(メタ)アクリレート;および

(C) 0〜約25重量%のアルキルメタクリレートまたはアルキルアクリレートからなる。

【0018】別の特徴において、本発明は該改質剤組成物を芳香族ポリエステルおよびコポリエステルとブレンドすることからなる。本発明のさらに別の特徴は前記の組成物およびブレンドで製造されるフィルム、パイプ、フォーム、容器、異形材またはその他の製品からなる。

【0019】発明の詳細な説明

本発明によればある種の高分子量ビニル芳香族(例えばスチレン)コポリマーおよびターポリマーは芳香族ポリエステル中に極めて迅速に分散して、顕著な透明性を維持した状態で溶融強度を大きく増大させるようであるということが見出された。例えば、上記の予想外の効果をもたらすスチレンのコポリマーおよびターポリマー(すなわち“改質剤”)ははドロキシアルキル(メタ)アクリレート例えばはドロキシエチル(メタ)アクリレート(HEMA、HEA)、はドロキシプロピル(メタ)アクリレート(HPMA、HPA)、はドロキシエチルアクリレート(HEA)およびエポキシ官能性を含有する(メタ)アクリレート例えばグリシジルメタクリレート(GMA)から誘導される。その他のスチレンコポリマーおよびターポリマーは有効性が極めて小さい。

【0020】前記の高分子量スチレン改質剤の熔融粘度はポリエステル熔融粘度より遥かに大きい。このことは通常、該改質剤の分散の達成を極めて困難にする。しかしこれらの改質剤は明らかに良好な分散性を有するので、それらのポリエステルブレンドの熔融強度は未改質ポリエステルまたはポリエステルだけの熔融強度よりも遥かに大きい。

【0021】前記改質剤の屈折率(RI)は、それらがブレンドされるポリエステルの屈折率(すなわち約1.55~約1.58)と合うように調整されうる。これにより、ポリエステルの非晶質形態に保持する加工条件の下で透明なブレンドが製造される。該改質剤のRIの調整は熔融強度の向上に対して悪い影響を及ぼさずに行うことができる。

【0022】本発明の改質剤は約100万~約400万好ましくは約150万~約400万の分子量を有する。ビニル芳香族モノマーはスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、ビニルナフチレン等である。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートまたはエポキシアルキル(メタ)アクリレートはヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートまたはグリシジル(メタ)アクリレートである。場合により第3モノマーを加えてRIを調整する。この第3モノマーは通常アルキル(メタ)アクリレート(例えばC₁~C₄アルキル(メタ)アクリレート等)であるが、しかしそれは他の2種のモノマーと十分に共重合しそしてそれがブレンドされるポリエステルのRIと適合するRIを有するターポリマーを製造するいずれかのモノマーであることができる。好ましい改質剤組成物はスチレン/ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートまたはスチレン/エポキシアルキル(メタ)アクリレート(すなわちST/HEMA、ST/HPMAまたはST/GMA)を有し、その(重量)比は概略では約99/1~約3/2、より好ましくは約40/1~約5/1、最も好ましくは約25/1~約5/1である。

【0023】前記のコポリマー改質剤は乳化、塊状または懸濁重量によって製造されうる。好ましい手法はポリエステルの製造に通常使用されるセッケン、開始剤および加工条件を用いた乳化重合である。エマレジョンからの単離は標準的手法例えば噴霧乾燥または凝固によって行うことができる。

【0024】本発明は非晶質(amorphous)、非晶性(non-crystalline)製品を製造するのに敵した組成物に関するもので、組成物中には結晶化促進剤が全く存在しないことが重要である。実質的な結晶化が操作中に起こる場合には、得られる製品は不透明でかつ脆い。いくつかの場合例えばパイプ、フォームおよび異形押出品に関する場合には、小程度の結晶化度が許容されうることもありそ

てそれは冷却工程の調整によって成就されうる。しかし、大抵の場合には標準押出装置で非晶質製品を製造することが好ましい。瓶、フィルム、フォーム、パイプ、チューブ、シートまたは異形材のいずれにせよ、製造すべき製品の種類によって用いるべき補助装置が決められる。例えば、瓶を製造するには押出ブロー成形装置が必要である。フィルムを製造するにはインフレーション装置が必要である。

【0025】本発明の芳香族ポリエステル、例えばPETおよびコポリエステル例えばEastman PETG(すなわち(ポリ)エチレン-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)にはポリ(C₁~C₆アルキレンテレフタレート)、ナフタレンジカルボキシレート、並びに少なくとも1種の脂肪族ジオールまたは環式脂肪族ジオール、または脂肪族ジオールと環式脂肪族ジオールとの組合せ並びに1種またはそれ以上の二塩基酸から誘導される単位を含有する芳香族ポリエステルが含まれる。例としてはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリペンチレンテレフタレート等、または2種のグリコール(例えばエチレングリコールおよびシクロヘキサジメタノール)または2種の二塩基酸(例えばテレフタル酸およびイソフタル酸)から誘導される単位を含有する芳香族コポリエステルを挙げることができる。

【0026】改質剤およびポリエステルは押出機中で熔融ブレンドすることにより合-する。これら2成分の配合物は直接押出ブロー成形されうるかまたは各成分を初めのブレンド工程で合-し、次にそのブレンドから得られたペレットを押出ブロー成形することができる。これらポリエステルブレンド中における改質剤の濃度は約1~約30重量%であることができる。必要とされる改質剤の濃度はポリエステルの分子量および溶融液が加工される温度に左右される。1%以下では有意の効果は全く見られない。ブレンドは0.7dl/g以上の固有粘度を有する芳香族ポリエステルまたはコポリエステルを含有する。容器、瓶、フォームまたは中空成形品のような製品は本明細書に記載のポリエステルブレンドから押出ブロー成形されうる。

【0027】ブレンドは押出機で約380~600°F好ましくは約400~525°Fの温度において溶融押出しすることによって遂行される。例えば、長さ/直径の比が約24/1であり、圧縮比が約0.3~3.5である加工性の高い2段式スクリュ-はポリエステル中において改質剤を極めて十分に分散させる。大抵の条件の下で完全に混合または分散させるには、押出機中での滞留時間は1~5分が適当である、しかし勿論これより短いまたは長い滞留時間も使用できる。押出ブレンドによって製造されるストランドをペレット化し次いで0.03%以下の水分含量になるまで乾燥し、その後押出ブロー成形する。

【0028】本発明組成物を製造するのに用いる各成分は均一に分散される。本発明によれば、ブロー成形の前の別工程において溶融押出機（例えば一軸スクリュウ押出機または二軸スクリュウ押出機）のような装置を用いることによって各成分を溶融ブレンドすることが望ましいということが見出された。ブレンドした生成物をペレット化し（すなわち押出ストランドを急冷し、切断する）、乾燥しついで引続き押出ブロー成形機（例えばBerum社製またはBattenfeld Fischer社製）を用いるブロー成形に適用し、二次加工して中空製品例えば容器を得る。

【0029】ポリマー配合に詳しい人々に知られているその他の添加剤を、本発明の組成物中に包含させることもある。これらのその他添加剤としては抗酸化剤、難燃剤、強化材例えばガラス繊維およびフレーク、無機充填剤、紫外線安定剤、熱安定剤、光安定剤、潤滑剤、染料、顔料、離型剤、充填剤等がある。また少量のその他のポリマー例えばポリカーボネートを本発明組成物中に混入させることもできる。これら添加剤の大部分は透明性に悪い影響を及ぼすであろう。

【0030】慣用の添加剤例えば抗酸化剤、熱安定剤、充填剤、顔料および難燃剤の添加剤は、それらが溶融強度に悪い影響を及ぼさない場合には本発明組成物中に用いることができる。透明製品用にはガラス繊維強化剤を用いない方が好ましい。透明製品を製造することが非常に好まれているからである。

【0031】ポリエステルは溶融加工の前に完全に乾燥しなければならない。それは加工温度で起こりしかも溶融粘度を減少させることが知られている迅速加水分解による崩壊を最小にするためである。改質剤はポリエステルよりも加水分解による崩壊を遥かに受けにくい。溶融強度をできるだけ高く保つには、必要以上に高い溶融温度は加工中回避すべきである。溶融冷却中は、ポリエステルの結晶化および透明度の損失を防止するためにできるだけ迅速に遂行すべきである。

【0032】造形工程は、瓶、フォーム、中空品および容器のような製品を作ることができるように、溶融組成物中に空気または不活性ガスを射出することによって遂行される。造形は押出ブロー成形によって遂行され、ここでは溶融樹脂の中空管またはパリソンを、あらかじめ指定された長さが得られるまで下方へ垂直に押出す。パリソンの長さは製造すべき瓶のサイズによる。溶融樹脂のチューブを切断し、ブロー成形装置に運び、そこでそれは製造すべき瓶の形をした金型中にクランプされる。次にそれを金型の形に一致させるように流体、通常は空気を用いてブロー成形し、次に冷却しそして金型から突出させる。金型の壁は通常、水道水で冷却される。未改質のPETは垂れ下りを防止しうるに十分な溶融強度を有していないので、一般的には前記型の操作には不適当である。

【0033】本発明のビニル芳香族コポリマー改質剤は芳香族ポリエステル溶融強度を増大させるのに有効であると思われる。その理由は該改質剤がその高い分子量のために高い粘度を有しているからでありそしてまたポリエステル中に容易に分散されてブレンドに粘度増大を付与することができるためである。別のスチレンコポリマー例えばST/MAAまたはST/無水マレイン酸と比較して、ST/ヒドロキシアルキルメタクリレート（すなわちHEMA、HPMA）またはエポキシアルキル（メタ）アクリレーシ（すなわちGMA）コポリマーまたはターポリマーを用いた場合に得られたポリエステル中での易分散性および粘度増大の明確な理由は知られていない。これらの改質剤は、ポリエステルと極めて相溶性であるかまたはそれらが共反応しうる可能性がある。共反応よりもむしろ相溶性の方が主たる説明になると推測される。

【0034】ポリエステル/改質剤のブレンドで見出された透明性はおそらく改質剤とポリエステルとの各屈折率（RI's）間の釣合によって左右されると思われる。透明性はまた、改質剤汚染によりおよびポリエステル結晶化がいかに完全に最小とされうるかにより影響されうる。

【0035】前記のコポリマー改質剤の有効性によって、ユーザーは現存のブロー成形装置で透明容器および中空品を押出ブロー成形することができるであろう。今日ブロー成形装置で製造される透明容器はほとんど全てPVCからなっている。透明なPVC瓶は機械的性質、加工性、透明性およびコストのバランスが良いとされている。しかし、PVC容器は使い捨ておよび再生利用に関する問題のために環境保護論者および政府規制によりだんだん非難されつつある。再生利用および環境上の両局面で許容することができ、しかもPVCに近い性質およびコストを有するポリマーが芳香族ポリエステルおよびコポリエステルである。例えば、PETの再利用はごみの量を減少させるため並びに価値ある原料を保存するための一つの方法として極めて一般的に普及してきている。PET瓶からの区分けし、粉碎しかつ清浄化したフレークは枕袋や寝袋用の繊維入り詰め物、カーペット繊維、射出成形品並びにフィルムおよびシートのような種々の用途への需要が大きい。再利用されるPETはまた帆船シャワーユニットおよび床タイルのような用途向けの樹脂を作るのにも使用されうる。さらに、本発明の改質剤は再利用ポリエステルに悪い影響を及ぼさないはずである。改質されるこれらの芳香族ポリエステル及ぼすコポリエステルが、今日PVC用に使用されている押出ブロー成形装置で加工されうるならば、それらは大きなPVCマーケットの多くに取って代わることができよう（Regers, Continuous Extrusion Blow Molding of PET is Ready to Take on PVC, Modern Plastics, pages 40 ~42, (August 1991)参照）。

11

【0036】好ましいポリ（アルキレンテレフタレート）はポリエチレンテレフタレート（PET）大きいPETのコポリエステルである。その他のポリエステルとのブレンドも適当である。例えば、2種以上のポリエステルのブレンドもまた使用され、そのポリエステルブレンドとしてはポリ（エチレンテレフタレート）が好ましい。

【0037】

【実施例】以下の実施例および比較例は本発明のいくつかの態様を説明するためだけに記載するのであって、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。全ての部および%は特記しない限り重量でありそして実施例中および本文を通して下記の略記号が用いられている。

【0038】BA=ブチルアクリレート

EA=エチルアクリレート

ST=スチレン

HEMA=ヒドロキシエチルメタクリレート

MMA=メチルメタクリレート

MAA=メタクリル酸

HPMA=ヒドロキシプロピルメタクリレート

GMA=グリシジルメタクリレート

PET=ポリ（エチレンテレフタレート）

PBT=ポリ（ブチレンテレフタレート）

【0039】改質剤の分子量

分別要因実験計画(fractional factorial experimental design)を遂行して、ストランド落下時間により測定される溶融強度向上に及ぼす分子量の効果を調べた。この実験計画による効果からは、本明細書中に記載の改質剤の組成範囲において改質剤分子量の50万減少は全てストランド落下時間を平均2秒短縮することが指摘された。これらの結果に基づいて、本発明の溶融強度改質剤の分子量は、有効であるためには100万より大きくあるべきであることが結論された。400万より大きい分子量は達成困難であり、150万以上の分子量はストランド落下時間を増大させる（150万以下の分子量の改質剤と比較した場合）ので、改質剤の好ましい分子量は約150万～約400万である。

【0040】装置および一般的操作

標準ASTMファミリモールドを用いる。屈折率はASTM-D-524によりそして光の透過率および曇り度はASTM-D-1003により測定する。

【0041】後記の表1～3に記載のコポリマー改質剤は乳化重合によって製造した。代表的な反応は温度計、攪拌機、冷却器および加熱マントルを具備した3リットル4つ口丸底フラスコ中で遂行した。フラスコには最初に、脱イオン水1800g、酢酸0.4g、FeSO₄ 0.01gおよびエチレンジアミン四酢酸ジナトリウム塩2水和物0.12g（ここでg=グラム）からなる溶液を充填した。溶液に窒素ガスを散布して75℃に加熱

12

した。75℃において、水150g中でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5.4gを用いて乳化させたスチレン366.1g、ヒドロキシエチルメタクリレート14.4gおよびブチルメタクリレートモノマー95.5gをフラスコに加え次に過硫酸ナトリウム0.45gを開始剤として加えた。次に反応をそのまま約2時間、または固形物含有量の調査によってモノマーの99.9%以上が変換されるまで進行させた。反応遂行後にエマルジョンを室温に冷却し次いで噴霧乾燥して白色のさらさらした粉末を得た。

【0042】各改質剤の分子量は、溶剤としてテトラヒドロフランおよび検定標準としてポリスチレンを用いるウォーターズ(Waters)ゲル透過クロマトグラフィーによって測定した。重量平均分子量は150万～400万(MM)であり、屈折率は約1.55～約1.58であった。類似組成のコポリマーは通常、類似分子量を有した。改質剤の分子量が大きくなればなる程、通常、分散がより困難になるということによって溶融強度向上に及ぼす400万以上の分子量の効果は減少される。コポリマー改質剤およびそれらの組成は後記の表1～3（実施例1～36）に示されている。

【0043】コポリマー改質剤は1インチ、24/1長さ/直径比の一軸スクリュー押出機で、濃度（すなわち改質剤添加(%)）、スクリュー速度および溶融温度を表1～3に記載のようにしてポリエステルとブレンドした。溶融強度は押出機の下方向に向かっている押出ダイからポリエステル/改質剤ブレンドの3/16インチ径ストランドを押出すことによって測定した。高圧縮混合スクリュー（すなわち2段階スクリュー、3.5/1圧縮比）は表1～3に明示されたスクリュー速度で使用した。溶融温度は高温計を用いて押出ダイで測定した。溶融強度はストランド落下時間、すなわちストランドが押出ダイから現れて約40インチの距離にある床に落下するのに必要とされる時間によって測定した。押出ストランドにおける押出ダイ膨張度からもまた溶融強度の性質が表示された。通常、落下時間が長くなるとダイの大きな膨張が伴って生じた。コポリマー改質剤の分散度はストランドの滑らかさによって示された。

【0044】ストランド落下時間テストの条件は、パリソンが通常下方へ押出されそしてそれが金型によって密閉されるまで数秒間懸濁状態のままでなければならない押出ブロー成形過程においてポリマー溶融物が受ける全ての条件を模して設定されている。この落下時間テストは極めて実用的な試験であるけれども、それは高度の精密性を欠く（すなわち同一条件で押出される未改質ポリエステルに関して落下時間におよそ15%の変動がある）。溶融温度およびスクリュー速度の変動もまた落下時間に影響を及ぼす。

【0045】表1～3には市販PET樹脂である、固有粘度(IV)0.95dl/g (ASTM-D-4603)を有

するGoodyear's PET 9506、市販コポリエステルである、0.74dl/g IV(ASTM D-4603)を有するEasman's PETG 6763および別の市販コポリエステルである、0.81dl/g IV(ASTM D-4603)を有するEasman's Tenite 9921の溶融強度に及ぼす種々の改質剤（例えばスチレンのコポリマーまたはターポリマー）の効果が記載されている。多くのコポリマー改質剤はポリエステルまたはコポリエステルのRIに近いRIを有するので、透明なストランドが押出された。

厳密なRIの釣合は、溶融強度に有意の影響を及ぼさず 10 にコポリマー組成物を調整することによって成就されう*

*る。

【0046】一般に、押出ブロー成形が可能である組成物および条件では7～10秒の落下時間が示されているが、さらによく加工調整を行うには上記より大きな値が好ましい。落下時間テストの精密性は限られているにもかかわらず、表1～3に記載のコポリマー改質剤を用いて得られた落下時間の大きな増大が、押出ブロー成形の有利性および改良にとって有意の溶融強度の向上を指摘していることは明白である。

【0047】

【表1】

ポリエステルに及ぼすコポリマー改質剤組成物の効果
Goodyear 9506の場合

実施 例No.	改質剤 組成*	ポリエステル	改質剤 添加量 (%)	スクリュ ー速度 (RPM)	溶融 温度 (°F)	ストラ ンドの落下 時間(秒)
1+	なし	Goodyear9506	0	100	573	3.8
3+	50ST/50HEMA	Goodyear9506	10	100	573	4.4
2**	95ST/5HEMA	Goodyear9506	10	100	575	11.7
6+	75ST/10BMA/15MAA	Goodyear9506	10	50	531	2.7
4**	70ST/25BMA/5HEMA	Goodyear9506	10	100	572	6.8
5**	75ST/10BMA/15HPMA	Goodyear9506	10	50	536	5.0
7+	なし	Goodyear9506	0	100	543	4.3
8**	78ST/17BMA/5HEMA	Goodyear9506	10	100	537	9.3
9**	78ST/17BMA/5HPMA	Goodyear9506	10	100	536	10.4

【0048】

【表2】

¹⁵
 ポリエステルの溶融強度に及ぼすコポリマー改質剤組成物の効果
¹⁶
 Eastman PETG 6763の場合

実施 例No.	改質剤 組成*	ポリエステル	改質剤 添加量 (%)	スクリュ ー速度 (RPM)	溶融 温度 (°F)	ストラン ドの落下 時間(秒)
10+	なし	Eastman PETG6763	0	50	445	10.2
12+	80ST/15BMA/5MAA	Eastman PETG6763	10	50	448	11.6
11**	80ST/15BMA/5HPMA	Eastman PETG6763	10	50	449	19.7
16+	75ST/10BMA/15MAA	Eastman PETG6763	10	50	448	13.9
13**	75ST/21BMA/4GMA	Eastman PETG6763	10	50	453	17.2
14**	76ST/22BMA/2GMA	Eastman PETG6763	10	50	452	12.2
15**	75ST/10BMA/15HPMA	Eastman PETG6763	10	50	448	21.4
18+	70ST/30BMA	Eastman PETG6763	10	50	453	8.2
17**	60ST/40HEMA	Eastman PETG6763	10	50	449	12.1
20+	95ST/5MAA	Eastman PETG6763	10	50	450	8.2
19**	95ST/5HEMA	Eastman PETG6763	10	50	453	15.8
21+	なし	Eastman PETG6763	0	100	448	7.5
22**	76ST/21BMA/3HEMA	Eastman PETG6763	5	100	450	15.6
23**	76ST/21BMA/3HPMA	Eastman PETG6763	5	100	446	15.3
24**	78ST/17BMA/5HEMA	Eastman PETG6763	10	100	446	17.6
25**	78ST/17BMA/5HPMA	Eastman PETG6763	10	100	445	20.0

【0049】

【表3】

17
ポリエステルの熔融強度に及ぼすコポリマー改質剤組成物の効果
Eastman Tenite 9921の場合

実施 例No.	改質剤 組成*	ポリエステル	改質剤 添加量 (%)	スクリュ ー速度 (RPM)	熔融 温度 (°F)	ストラン ドの落下 時間(秒)
26+	なし	Eastman Tenite9921	0	100	481	6.4
35+	ポリスチレン	Eastman Tenite9921	10	100	488	5.3
36+	95MMA/5HPMA	Eastman Tenite9921	10	100	486	5.9
27**	74ST/21BA/5HPMA	Eastman Tenite9921	10	100	483	10.9
28**	77ST/18BMA/5HPMA	Eastman Tenite9921	10	100	481	8.3
29**	77ST/15BMA/8HPMA	Eastman Tenite9921	10	100	480	11.8
30**	78ST/19BMA/3HPMA	Eastman Tenite9921	10	100	482	8.9
31**	78ST/21BMA/1HEMA	Eastman Tenite9921	10	100	484	7.6
32**	78ST/20BMA/2HEMA	Eastman Tenite9921	10	100	485	8.6
33**	78ST/19BMA/3HEMA	Eastman Tenite9921	10	100	483	9.9
34**	75ST/22BA/3HEMA	Eastman Tenite9921	10	100	483	13.0

【0050】略 語

* ST=スチレン

HEMA=ヒドロキシエチルメタクリレート

HPMA=ヒドロキシプロピルメタクリレート

MAA=メタクリル酸

GMA=グリシジルメタクリレート

BMA=ブチルメタクリレート

BA=ブチルアクリレート

MMA=メチルメタクリレート

** 改良改質剤組成物の実施例

+ 比較例

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

C 0 8 F 220:26)

(C 0 8 L 67:00

25:00)

67:00

F I

C 0 8 F 220:26)

(C 0 8 L 67:00

25:00)

67:00

(72) 発明者

チウン・ホー・ライ

アメリカ合衆国ペンシルベニア州18940.

ニュートン. コパーリーフドライブ46

(72) 発明者

ナジル・アーメド・メモン

アメリカ合衆国ペンシルベニア州19067.

ヤードリー. メリディアンウェイ1001

(56) 参考文献 特開 平3-172347 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁷, D B名)

C08L 101/00 - 101/06

C08L 25/00 - 25/18

C08L 67/00 - 67/08

C08F 212/00 - 212/32

C08F 220/26 - 220/32

C08J 5/00